

# **XVII ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**

## **ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ**

**Ξάνθη 6 - 9 Σεπτεμβρίου 2001**

**Πολυτεχνική Σχολή**

## ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΓΕΡΜΑΝΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$

Ι.Δ. Κόνιαρης<sup>1</sup>, Μ. Κορνιωτάκης<sup>1</sup>, Γ.Δ. Γιαννόπουλος<sup>1</sup>  
Χ.Π.Ε. Βαρσάμης<sup>1</sup>, Ε.Ι. Καμίτσος<sup>1</sup>, Σ.Ν. Γιαννόπουλος<sup>2</sup>, Γ. Φυτάς<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Βασ. Κων/νου 48, Αθήνα 116 35

<sup>2</sup> Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας – Ίδρυμα Τεχνολογίας Έρευνας, Τ.Θ.1414, 26 500, Ρίο, Πάτρα

<sup>3</sup> Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ – Ίδρυμα Τεχνολογίας Έρευνας, Τ. Θ. 1527, 71 110, Ηράκλειο

**Περίληψη:** Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η δομική και δυναμική μελέτη γερμανικών υάλων νατρίου,  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ , με στόχο τη διερεύνηση του φαινομένου της "γερμανικής ιδιαιτερότητας". Η ανάλυση των φασματοσκοπικών δεδομένων υπερύθρου και Raman επέτρεψε τη λεπτομερή χαρτογράφηση της υαλώδους πλεγματοειδούς δομής, ενώ τα φάσματα Brillouin κατέδειξαν τη δυναμική συμπεριφορά των υάλων. Η συσχέτιση των δομικών και δυναμικών παραμέτρων οδηγεί στην πληρέστερη κατανόηση της "γερμανικής ιδιαιτερότητας".

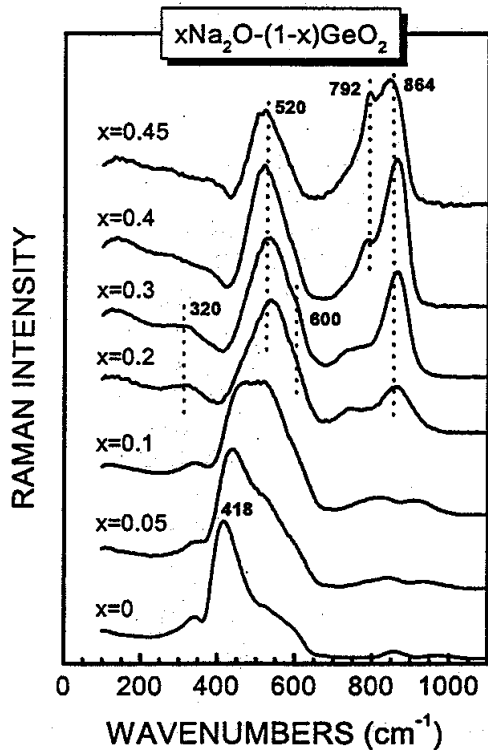
**Abstract:** In this study we present a structural and dynamic investigation of the "germanate anomaly" effect in sodium germanate glasses,  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ . Appropriate analysis of infrared and Raman spectra lead to a detailed mapping of the network structure, while the dynamic behavior of glasses was obtained by Brillouin scattering. The established correlations between structural and dynamic properties may provide new insights towards an explanation of the "germanate anomaly" effect.

Σε αντιδιαστολή με τις πυριτικές υάλους, οι γερμανικές υάλους αλκαλίων,  $x\text{M}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ , χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεγίστων στις καμπύλες εξάρτησης των φυσικών τους ιδιοτήτων, όπως πυκνότητα και δείκτης διάθλασης, από το περιεχόμενο σε αλκαλικό οξείδιο,  $\text{M}_2\text{O}$ <sup>1,2</sup>. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως "γερμανική ιδιαιτερότητα" και δεν έχει εξηγηθεί μέχρι σήμερα. Αρχικά, η ανώμαλη συμπεριφορά αποδόθηκε στην αλλαγή σύνταξης του Ge από τετραεδρική,  $N_{\text{Ge}}=4$ , σε οκταεδρική,  $N_{\text{Ge}}=6$ , για  $x \leq 0.2$ , ενώ για μεγαλύτερα αλκαλικά περιεχόμενα προτάθηκε η δημιουργία τερματικών ατόμων οξυγόνου (NBO) ως αιτία του σταδιακού αποπολυμερισμού του πλέγματος<sup>2-4</sup>. Αρχικές μελέτες<sup>2,5-8</sup> έδειξαν τη δημιουργία οκταέδρων  $\text{GeO}_6^{2-}$  ( $\text{O}$ =άτομο οξυγόνου που γεφυρώνει δύο άτομα Ge) για συστάσεις μέχρι 20 mol%  $\text{M}_2\text{O}$  και το σχηματισμό τετραέδρων  $\text{Q}^i$ , με 4-i NBO άτομα, για  $x > 0.20$ . Πρόσφατες μελέτες συγκλίνουν στη συνύπαρξη των δύο μηχανισμών τροποποίησης του πλέγματος, δηλ. την δημιουργία οκταέδρων  $\text{GeO}_6^{2-}$  και τετραέδρων  $\text{Q}^i$  με NBO άτομα<sup>9-11</sup>.

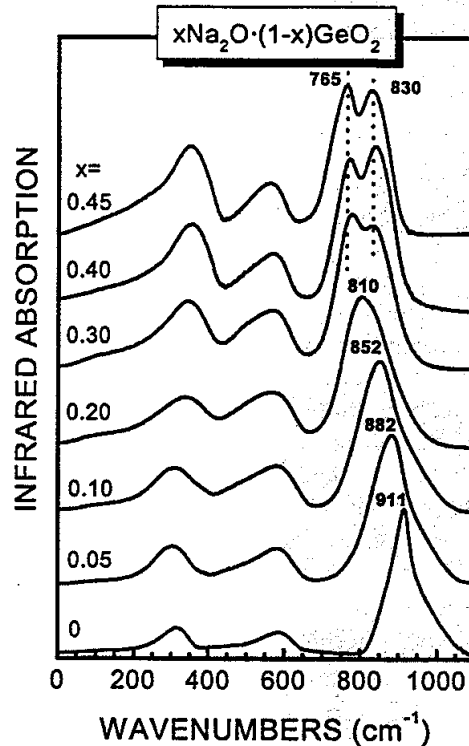
Στην περίπτωση των υάλων  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$  ορισμένες μελέτες συμφωνούν στη δημιουργία μόνο οκταέδρων  $\text{GeO}_6^{2-}$  για  $x < 0.20$ <sup>6,12-14</sup>. Άλλες, προτείνουν τη δημιουργία μόνο τετραέδρων  $\text{Q}^i$  με NBO άτομα ως κύριο μηχανισμό τροποποίησης του πλέγματος, ενώ η "γερμανική ιδιαιτερότητα" αποδίδεται στην ανακατανομή δακτυλίων αποτελούμενων από  $\text{GeO}_4$  τετράεδρα<sup>15</sup>. Επίσης, προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής έδειξαν την αύξηση του αριθμού σύνταξης του Ge από  $N_{\text{Ge}}=4$  σε  $N_{\text{Ge}}=5$  ή/και 6 για συστάσεις μέχρι  $x=0.2$ <sup>16,17</sup>.

Από τα παραπάνω είναι φανερή η ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης της δομής των γερμανικών υάλων νατρίου. Στα πλαίσια αυτά, η παρούσα εργασία παρουσιάζει τη μελέτη δομής και δυναμικής υάλων  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ , στην περιοχή  $0 \leq x \leq 0.45$ , με χρήση φασματοσκοπιών Raman, υπερέθρου και Brillouin.

Στα Σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman και υπερέθρου γερμανικών υάλων νατρίου,  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ , που είναι σε συμφωνία με αντίστοιχα δημοσιευμένα<sup>5,7,13,15</sup>. Η προσθήκη  $\text{Na}_2\text{O}$  στην ύαλο  $\text{GeO}_2$  επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα φάσματα, ενδεικτική δομικών μεταβολών του πλέγματος τόσο σε τοπική όσο και σε ενδιάμεση έκταση.



Σχήμα 1: Φάσματα Raman γερμανικών υάλων νατρίου,  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ .



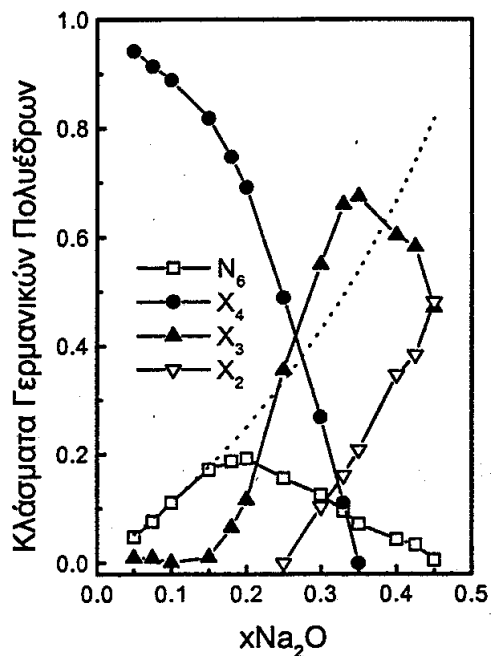
Σχήμα 2: Φάσματα απορρόφησης γερμανικών υάλων νατρίου,  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ .

Η απόδοση των φασματικών χαρακτηριστικών των υάλων έγινε βάσει πρόσφατης μελέτης γερμανικών υάλων ρουβιδίου<sup>9</sup> και φασμάτων κρυσταλλικών ενώσεων αντίστοιχης στοιχειομετρίας και γνωστής δομής<sup>18,19</sup>. Στα φάσματα Raman υάλων  $0 \leq x \leq 0.2$ , οι κυριότερες μεταβολές εντοπίζονται στην περιοχή  $400-700 \text{ cm}^{-1}$ , όπου είναι ενεργές οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών  $\text{Ge-O-Ge}$ ,  $\nu_s(\text{Ge-O-Ge})$  που συνδέουν τα δομικά πολύεδρα γερμανίου-οξυγόνου. Η ενίσχυση της ταινίας στους  $520 \text{ cm}^{-1}$  έχει σχετιστεί με την παρουσία τριμελών δακτυλίων τετραέδρων  $\text{GeO}_4$  σε δομές αντίστοιχες εκείνης του κρυστάλλου  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ , όπου υπάρχουν και μικτές γέφυρες  $\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(6)$ <sup>9,18</sup> (ο αριθμός στην παρένθεση δηλώνει τον αριθμό σύνταξης του Ge). Η ταυτόχρονη παρουσία των ταινιών στους  $320$  και  $600 \text{ cm}^{-1}$ , μπορεί να αποδοθεί<sup>9</sup> στη δόνηση  $\nu_s(\text{Ge}(6)\text{-O-Ge}(6))$  σε δομές οκταέδρων ανάλογες με εκείνες του κρυστάλλου  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ . Για περιεχόμενα  $x > 0.2$  παρατηρείται σταδιακή ενίσχυση της έντασης Raman στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων με την εμφάνιση δύο νέων

ταινιών στους  $864\text{ cm}^{-1}$  και  $792\text{ cm}^{-1}$  οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης των δεσμών  $\text{Ge-O}^-$  σε τετράεδρα  $Q^3$  και  $Q^2$ , αντίστοιχα<sup>5,7,10,15</sup>. Η παραπάνω εικόνα συνηγορεί στον αποπολυμερισμό του γερμανικού πλέγματος για  $x > 0.2$  και στη δημιουργία κυρίως οκταέδρων  $\text{GeO}_6^{2-}$  για μικρότερα αλκαλικά περιεχόμενα.

Στα φάσματα υπερέθρου το κύριο αποτέλεσμα της προσθήκης  $\text{Na}_2\text{O}$  στην ύαλο  $\text{GeO}_2$  είναι η ελάττωση της συχνότητας της κύριας κορυφής στην περιοχή  $700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  από τους  $911\text{ cm}^{-1}$  ( $x=0$ ) στους  $810\text{ cm}^{-1}$  ( $x=0.2$ ) και στη συνέχεια η διάσπασή της σε δύο συνιστώσες ταινίες στους  $765\text{ cm}^{-1}$  και  $830\text{ cm}^{-1}$  ( $x=0.4$ ). Απορρόφηση στην περιοχή αυτή προέρχεται από τις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών  $\text{Ge-O-Ge}$  και των δεσμών  $\text{Ge-O}^-$  στις τοπικές δομικές μονάδες<sup>2,10</sup>. Ανάλυση της εν λόγω περιοχής σε συνιστώσες ταινίες έδωσε τη δυνατότητα ποσοτικού υπολογισμού του μέσου αριθμού σύνταξης του  $\text{Ge}$ ,  $\langle \text{CN} \rangle$ , μέσω της σχέσης<sup>10,20</sup>:

$$0.172 = 5.6 \langle \text{CN} \rangle / \lambda^2 \quad (1)$$



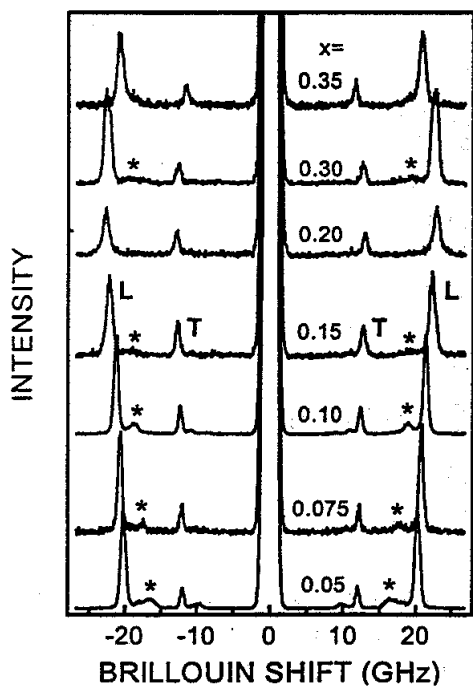
Σχήμα 3: Γραμμομοριακά κλάσματα γερμανικών πολυέδρων. Η εστισμένη γραμμή είναι η συνάρτηση  $x/(1-x)$ .

όπου  $\lambda$  είναι η τιμή της συχνότητας της ταινίας  $\nu_{as}(\text{Ge-O-Ge})$  σε  $\mu\text{m}$ .

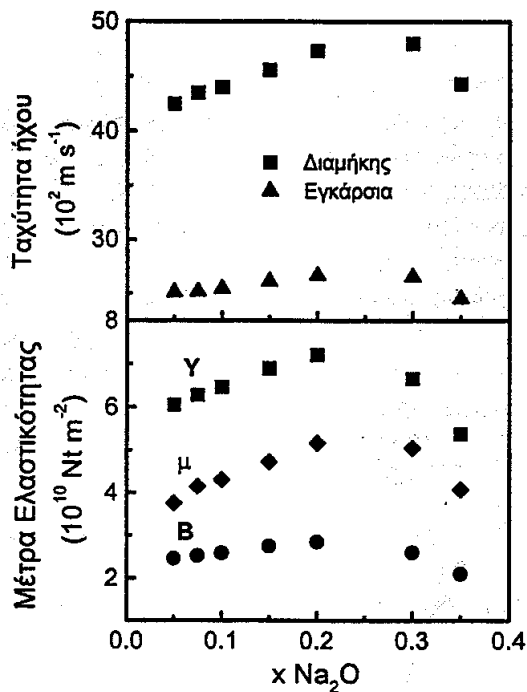
Το γραμμομοριακό κλάσμα των ατόμων  $\text{Ge}$  σε οκταεδρική σύνταξη,  $N_6$ , δίδεται από τη σχέση<sup>10</sup>  $N_6 = (\langle \text{CN} \rangle / 2) - 2$ . Επίσης, τα γραμμομοριακά κλάσματα  $X_i$  των τετράεδρων  $Q^i$  που προέκυψαν από την συνδυασμένη ποσοτική ανάλυση των φασμάτων υπερέθρου και Raman<sup>10</sup> παρουσιάζονται στο Σχήμα 3. Επιπλέον, δείχνεται η συνάρτηση  $x/(1-x)$  που παριστάνει το κλάσμα  $N_6$  στην περίπτωση δημιουργίας μόνο οκταέδρων  $\text{GeO}_6^{2-}$  με την προσθήκη  $\text{Na}_2\text{O}$ . Είναι φανερό, ότι για  $x < 0.20$  η δημιουργία οκταέδρων  $\text{GeO}_6^{2-}$  και τετράεδρων  $Q^3$  αποτελούν τους κύριους μηχανισμούς τροποποίησης του γερμανικού πλέγματος, ενώ για  $x > 0.20$  κυριαρχεί ο αποπολυμερισμός του πλέγματος.

Πέραν της δομικής μελέτης σε τοπική κλίμακα (οπτικά φωνόνια), μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Rayleigh-Brillouin οι δονήσεις σε πιο εκτεταμένη χωρική κλίμακα (ακουστικά φωνόνια). Τα φάσματα Brillouin απεικονίζονται στο Σχήμα 4 και δείχνουν ότι η μετατόπιση των εγκαρσίων (T) και των διαμήκων (L) ακουστικών φωνονίων παρουσιάζει μη μονοτονική εξάρτηση από το περιεχόμενο σε  $\text{Na}_2\text{O}$  (μέγιστο όταν  $x \leq 0.20$ ). Αντίστοιχη εξάρτηση παρουσιάζουν η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο υλικό και τα μηχανικά του μέτρα (Σχήμα 5). Παρατηρείται ότι η μη γραμμική εξάρτηση των ποσοτήτων αυτών συσχετίζεται με εκείνη του κλάσματος των οκταέδρων  $\text{GeO}_6^{2-}$ ,  $N_6$  (Σχήμα 3).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η “γερμανική ιδιαιτερότητα” συνδέεται με αλλαγές στη δομή, τόσο σε τοπική όσο και σε ενδιάμεση έκταση, και ότι οι τοπικές δομικές αλλαγές επηρεάζουν άμεσα τις δυναμικές ιδιότητες του μέσου. Αναδεικνύεται, συνεπώς, η άμεση συσχέτιση δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων της υαλώδους φάσης.



Σχήμα 4: Φάσματα Brillouin γερμανικών υάλων νατρίου. Οι αστερίσκοι δηλώνουν την θέση κορυφών οι οποίες οφείλονται σε ανακλάσεις της ακτινοβολίας.



Σχήμα 5: Ταχύτητες ήχου και μέτρα ελαστικότητας: Young (Y), διάτμησης ( $\mu$ ), συμπίεστικότητας, (B), γερμανικών υάλων νατρίου.

#### Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία υποστηρίχθηκε από το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ99/ΕΔ44 της ΓΤΕΤ.

#### Αναφορές

- [1] A.O. Ivanov et al., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 145, 797 (1962).
- [2] M.K. Murthy et al., Phys. Chem. Glasses 5, 144 (1964).
- [3] E.F. Riebling, J. Chem. Phys. 39, 1889 (1963).
- [4] M.K. Murthy et al., Nature 201, 285 (1964).
- [5] H. Verweij et al., J. Non-Cryst. Solids 34, 81 (1979).
- [6] K. Kamiya et al., Phys. Chem. Glasses 20, 60 (1979).
- [7] T. Furukawa et al., J. Mater. Sci. 15, 1648 (1980).
- [8] M. Ueno et al., Physica B 120, 347 (1983).
- [9] E.I. Kamitsos et al., J. Phys. Chem. 100, 11755 (1996).
- [10] E.I. Kamitsos et al., J. Non-Cryst. Solids 222, 59 (1997).
- [11] D.L. Price et al., Phys. Rev. B 55, 11249 (1997).
- [12] R. Hussin et al., J. Non-Cryst. Solids 232, 440 (1998).
- [13] A.M. Efimov, Phys. Chem. Glasses 40, 199 (1999).
- [14] I.A. Gee et al., Phys. Chem. Glasses 41, 175 (2000).
- [15] G.S. Henderson et al., J. Non-Cryst. Solids 134, 259 (1991).
- [16] T. Nanba et al., J. Non-Cryst. Solids 277, 188 (2000).
- [17] A. Karthikeyan et al., J. Non-Cryst. Solids 281, 152 (2001).
- [18] K. Kamiya et al., J. Non-Cryst. Solids 91, 279 (1987).
- [19] N. Ingri et al., Acta Chem. Scand. 17, 617 (1963).
- [20] F. Dachelet et al., Z. Kristallogr. 111, 462 (1959).